

Concise explanation of document

JP-A-52-82423

JP-A-52-82423 proposes acetate ester-series and acetoanilide-series couplers to which 1,2,4-benzothiadiazone-1,1-dioxide is bonded. However, these couplers are low in color-forming property, and they are inferior in sharpness of a peak of the absorption curve owing to the foot portion on the longer wavelength side.

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52—82423

⑪Int. Cl. ²	識別記号	⑫日本分類	序内整理番号	⑬公開 昭和52年(1977)7月9日
G 03 C 7/26 //		103 F 11	7124—27	
C 07 D 263/08		16 E 341	6762—44	発明の数 1
C 07 D 413/06		16 E 391	7169—44	審査請求 未請求
C 07 D 417/06		16 E 392	7169—44	
(C 07 D 413/06				(全 20 頁)
C 07 D 263/08				
C 07 D 249/04)				
(C 07 D 417/06				
C 07 D 263/08				
C 07 D 249/04)				

⑭写真用カプラー

⑮特 願 昭50—159255

⑯出 願 昭50(1975)12月29日

⑰発 明 者 岡崎正樹

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑱発 明 者 勝山春海

朝霞市大字溝沼105番地富士写
真フィルム株式会社内

⑲出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

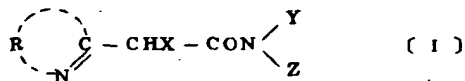
⑳代 理 人 弁理士 深沢敏男 外 1 名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 写真用カプラー

2. 特許請求の範囲

下記的一般式で表わされる写真用カプラー。



但しRは $\text{—N}=\text{C—}$ 残基と共に複素環を形成するに必要なる非金属原子群を表わす。

Y, Zはそれぞれ同じでも異つていてもよく水素原子、脂肪族残基、芳香族残基、または複素環残基を表わし、Xは該カプラーが芳香族一級アミン現像薬の酸化体と反応したとき離脱して現像抑制作用を示す化合物となる基を表わす。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、写真用カプラー、特に現像薬の酸化生成物と反応して現像抑制剤を放出しうる新規カプラーに関するものである。

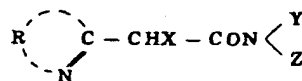
従来、現像時に画像の濃度に対応して現像抑制剤を放出する化合物を写真感光材料中に含有させ

ることが知られている。この化合物は一般的には現色現像主薬の酸化生成物と反応して現像抑制剤を放出する型のもので、代表的なものとしてはカプラーの活性位に活性位から離脱したときに現像抑制作用を有する基を導入したいわゆるDIRカプラーが知られている。DIRカプラーは現色現像主薬の酸化生成物とカップリングして色素を形成する一方、現像抑制剤を放出する。DIRカプラーとしては米国特許3, 227, 554号、同3, 701, 783号、同3, 615, 506号、同3, 617, 291号などに記載の化合物またこれらの化合物を更に改良したものとして特開昭49—122335号に記載の化合物(トリアゾール環またはジアゾール環がその1位の窒素原子のところでカップリング位に結合しているカプラー)が知られている。DIRカプラーは上記の特許などより周知の如く、画像の調子のコントロール、画像の微粒子化、画像の鮮鋭度向上(エッジ効果による)、色再現の向上(重層効果による)などの目的のために用いられる。

新規なカプラーを探索していたところ、含窒素不飽和複素環残基（たとえばアゾリルやジヒドロアゾリル）で置換された酢酸アミド誘導体のそのカップリング位にカップリング時離脱して現像抑制作用を有する基が付いたカプラーが特異的にきわめて優れた性能をもつことがわかった。従つて本発明の目的は第１に新規なカプラーを提供することにある。本発明の目的は第２に現像薬の酸化体と速やかに反応して現像抑制作用を有する化合物を放出するカプラーを提供することにある。本発明の目的は第３に充分な画像の調子のコントロール、充分な画像の微粒子化、充分な画像の鮮鋭度、色再現の向上を与えるカプラーを提供することにある。本発明の目的は第４に新規なカプラーを含むハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。本発明の目的は第５に新規なカプラーを含む写真処理液を提供することにある。本発明の

ール酸系列の化合物、システインまたはグルタマ
 ン系の化合物が有用である。複素環式メルカプ
 ト化合物の例としては、たとえはメルカプトテ
 ラゾール系の化合物（たとえはノアリアルメル
 カプトテトラゾール、更に具体的にはノフェニ
 ルエーメルカプトテトラゾール、ノニトロフ
 エニルエーメルカプトテトラゾール、ノナフ
 テルエーメルカプトテトラゾールなど）、メル
 カプトチアゾール系化合物（たとえはエーメルカ
 プトベンゾチアゾール、エーメルカプトナフト
 チアゾールなど）、メルカプトオキサジアゾール系
 化合物（たとえはエーメルカプト-1, 2, 4-
 オキサジアゾールなど）、メルカプトビリミジン
 系化合物（たとえはエーメルカプトビリミジン
 など）、メルカプトチアジアゾール系化合物（たと
 えはエーメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾ
 ールなど）、メルカプトトリアジン系化合物（たと
 えはエーメルカプト-1, 3, 5-トリアジンな
 ど）、メルカプトトリアゾール系化合物（たと
 えはエーメルカプト-1, 2, 4-トリアゾールな

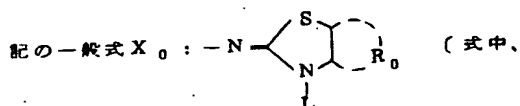
本発明の諸目的は一般式(1)で表わされる、
含窒素不飽和複素環残基で置換された酢酸アミド
誘導体を使用することによって達成された。



Y, Zはそれぞれ同じでも異つていてもよく、水素原子、脂肪族残基、芳香族残基、または複素環残基を表わし、Xは該カブラーが芳香族一級アミン現像薬の酸化体と反応したとき離脱して現像抑制作用を示す化合物となる基を表わす。

一般式〔I〕において、Xで示される基はX中のイオウ原子又は窒素原子でカブラーの母核の活性位と結合しているものが代表的である。イオウ原子で結合するXのうち特にアリールメルカプト化合物、複素環式メルカプト化合物、チオグリコ

どりが挙げられる。アリアルメルカプト化合物の例としてはメルカプトベンゼン系化合物（たとえばノーマルカプト—メー安息香印、ノーマルカプト—メーニトロベンゼン、ノーマルカプト—メーヘプタデカノイルアミノベンゼンなど）の残基が挙げられる。これらの中でもノーフエニル—ターメルカプトテトラゾール、ノ—ニトロフエニル—メーメルカプトテトラゾールの残基が特に優れている。窒素原子で結合するXのうちでは特にトリアゾール系化合物とくにノまたはメ位で結合しているベンゾトリアゾール系化合物（例えばベンゾトリアゾール、そのベンゼン核に置換基を有するもの、例えばアルキル置換ベンゾトリアゾール、（例えばメー又はメ—メチルベンゾトリアゾール）、ハロゲン置換ベンゾトリアゾール（例えばメー又はメ—ブromoベンゾトリアゾール）、アミド置換ベンゾトリアゾール（例えばメー又はメ—オクタシアミドベンゾトリアゾール）、アラルキルオキシ置換ベンゾトリアゾール（例えばメー又はメ—ベンジルオキシ—メーベンゾトリアゾール）、下



R_0 は縮合した芳香環 (例えばベンゼン環) を表わし、この環にはアルキル基 (例えばメチル、エチル、プロピルなど)、アルコキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシなど) やハロゲン (例えば塩素、臭素など) 等の置換基がついていてもよい。 L は脂肪族基 (例えば炭素数 1~4 のアルキル基; アルコキシ、ハロゲン、アリールなどの置換基で置換されたアルキル基など)、またはアリール基を表わす。) で表わされるチアゾリニリデン基がベンゼン環に結合したもの (例えば 3-(3-メチルベンゾチアゾリニリデン) アミノベンゾトリアゾール、3-(3-エチルベンゾチアゾリニリデン) アミノベンゾトリアゾール、3-(3-ベンジルベンゾチアゾリニリデン) アミノベンゾトリアゾールなど) など) および 1, 2, 4-トリアゾール系化合物 (たとえば前記のチアゾリニリデン基が結合したもの (例えば 3, 5-ジ- (3

トリルなど) など) があつてもよい。これらの例としてはたとえばメチル、エチル、イソプロピル、2-クロロエチル、メトキシエチル、ドデシル、テトラデシル、オクタデシル、ベンジルなどがある。

Y 、 Z で示される芳香族残基は置換もしくは無置換のフェニル基を包含する。適当な置換基としてはハロゲン原子 (フロロ、クロロ、ブロモなど)、ニトロ、シアノ、チオシアノ、ヒドロキシ、アルコキシ (好ましくは炭素数 1~15 のもの、例えばメトキシ、イソプロポキシ、オクトキシなど)、アリールオキシ (フェノキシ、ニトロフェノキシなど)、アルキル (好ましくは炭素数 1~15 のもの、例えばメチル、エチル、ドデシルなど)、アルケニル (好ましくは炭素数 1~15 のもの、例えばアリルなど)、アリール (好ましくは炭素数 6~10 のもの、例えばフェニル、トリルなど)、アミノ (無置換アミノや炭素数 1~15 のアルキルアミノ) など、例えばジエチルアミノ、オクタールアミノなど)、カルボキシ、アシル (好ましく

特開 昭52-82423(3)

1-メチルベンゾチアゾリニリデン) アミノ-1, 2, 4-トリアゾール)、3, 5-ジ-オクタノデカンアミド-1, 2, 4-トリアゾールなど) が有用である。トリアゾール系化合物の中でも、特に前記のチアゾリニリデン基が結合したベンゾトリアゾール化合物の残基が X としてカップリング位に付いたものは活性が著しく高い等の点で好ましい。

また前記のチアゾリニリデン基が結合したベンゾトリアゾール化合物の残基が X としてカップリング位に付いたものはメルカプトテトラゾール類の残基が X としてカップリング位に付いたもの比べて重層効果や脱銀性などの点で優れている。

Y 、 Z で示される脂肪族残基は炭素数 1 から 25 が好ましく、不飽和であつても、枝分れしていても、また環状であつてもよい。置換基 (たとえばアルコキシ (メトキシ、イソプロポキシなど)、ハロゲン (クロル、ブロムなど)、ヒドロキシ、カルボキシ、スルホ、ヘテロ環 (テトラヒドロフラン、ピリジンなど) 残基、アリール (フェニル、

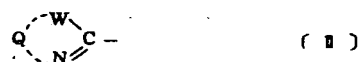
は炭素数 2~16 のもの、例えばアセチル、デカノイルなど)、アルコシカルボニル (アルキル残基として好ましくは炭素数 1~20 のものを有するもの、例えばメトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、オクトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ヘキサデシルオキシカルボニル、2-フェニルエチルオキシカルボニル、2-メトキシカルボニルなど)、アリールオキシカルボニル (アリールとして好ましくは炭素数 6~20 のものを有するもの、例えばフェノキシカルボニル、トリルオキシカルボニルなど)、カルバモイル (エチルカルバモイルやオクタールカルバモイルなど)、アシルアミノ (好ましくは炭素数 2~24 のもの、例えばアセトアミド、オクタノアミド、トリデカンアミド、ヘプタデカンアミド、2, 4-ジ-1-アミルフェノキシアセトアミド、2, 4-ジ-1-ベンチルフェノキシアセトアミド、2, 4-ジ-1-アミルフェノキシブタンアミド、ペンタデシルフェノキシブタンアミドなど)、スルホン、アルキルスルホニル (好ましくは炭素数 1~15

のもの、例えばメチルスルホニル、オクタルスルホニルなど)、アリールスルホニル(好ましくは炭素数6~20のもの、例えばフェニルスルホニル、オクトキシスルホニルなど)、アルコキシスルホニル(好ましくは炭素数1~5のもの、例えばメトキシスルホニル、オクトキシスルホニルなど)、アリールオキシスルホニル(好ましくは炭素数6~20のもの、例えばフェノキシスルホニル、オクトキシスルホニルなど)、スルファモイル(好ましくは炭素数1~5のもの、例えばジエチルスルファモイル、オクタルスルファモイル、メチルオクタデシルスルファモイルなど)、スルホンアミノ(好ましくは炭素数1~5のもの、例えばメチルスルホンアミノ、オクタルスルホンアミノなど)、などの1価の置換基およびフェニル基と縮合環(たとえばナフタレン環)を形成する2価の置換基を挙げることができる。

Y、Zで示されるヘテロ環(好ましくは3~6員環で、ヘテロ原子としては窒素、酸素、イオウなど)残基は炭素数1から25が好ましく、それ

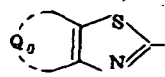
らは置換基(たとえばアルキル(メチル、イソプロピル、オクチルなど)、アルコキシ(メトキシ、イソプロポキシ、オクトキシなど)、ハロゲン(クロル、ブロムなど)、アルコキシカルボニル(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、オクトキシカルボニルなど)など)をもつてもよい。これらのうち好ましい例としてはたとえばマービジル、タービペリジルなどがある。

一般式(I)において $\text{R}-\text{C}(=\text{N})-$ で示される複素環は少なくとも1個の窒素原子を含むが、残りの3個の環形成原子はすべてが炭素原子かあるいはその幾つかが(例えば1~2個)複素原子即ち、窒素原子、酸素原子または硫黄原子で置き変ったものであつてもよい。この複素環には置換基がついていてもよく、また他の縮合環を有していてもよい。これらの縮合環は更に置換されていてもよい。 $\text{R}-\text{C}(=\text{N})-$ で示される環の中で好ましいものは一般式(II)で表わされる環である。

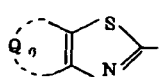


但しWはN、O、またはSであり、Qは1、2-フェニレンまたはジメチレンまたはビニレンを意味す。なおこの環に結合している水素原子は他の1価の原子または基で置換されていてもよい。これらの原子または基としては、先に述べたようなハロゲン原子、アルキル基、トリフルオロメチル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、アミド基(アミド基、アルキルアミド基など)等を挙げることができる。

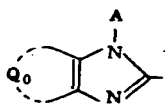
更に特に好ましい環は一般式(III)、(IV)、(V)、(VI)の環である。



(チアゾリル)
(III)



(オキサゾリル)
(IV)



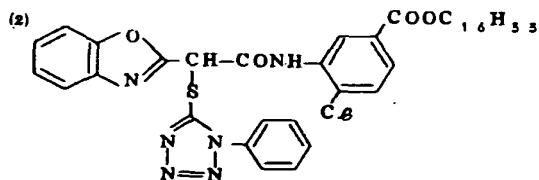
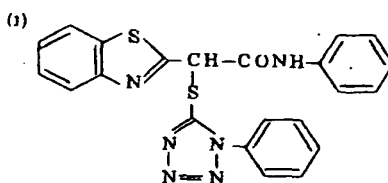
(イミダゾリル)
(V)

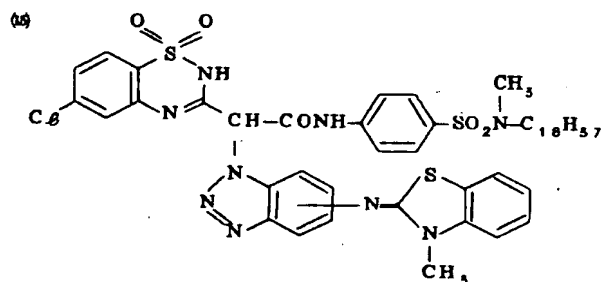
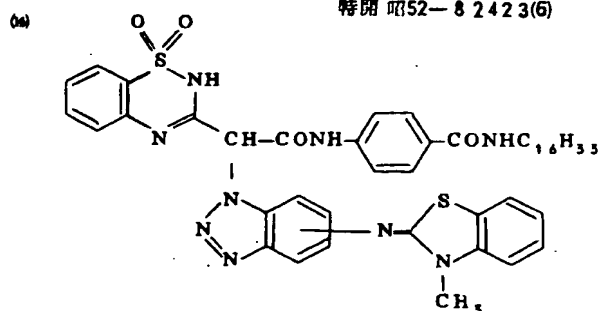
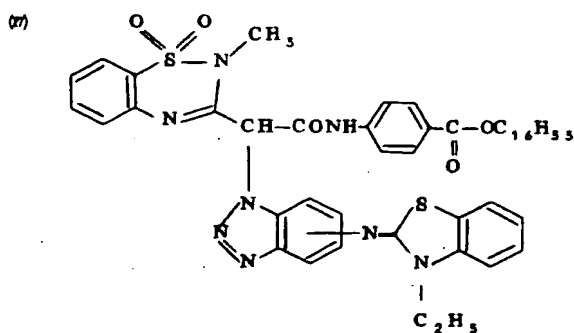
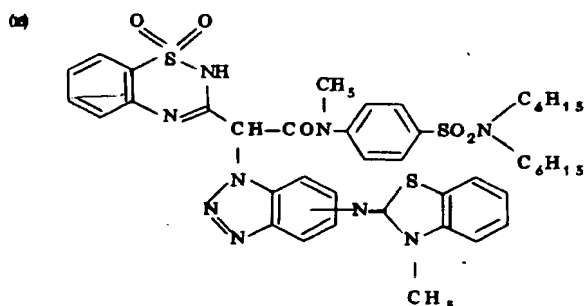
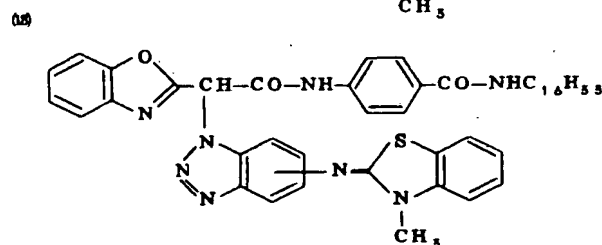
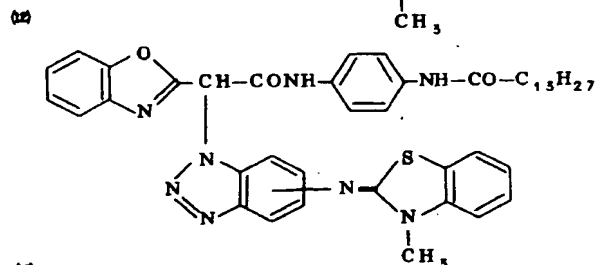
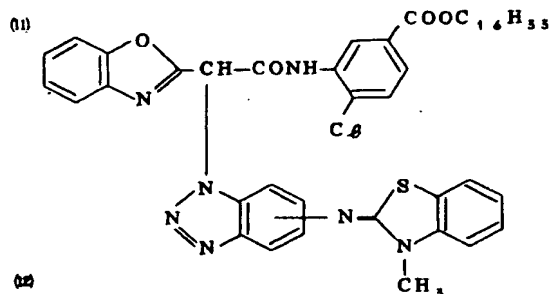


(ジヒドロチアゾリル)
(VI)

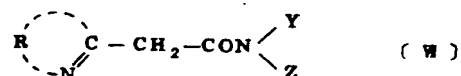
但しQ₀は置換または無置換の、1、2縮合ベンゼン環を示す。Aは水素原子または1価の基(例えば低級アルキル、アルコキシアルキル(メトキシエチル、プロポキシエチルなど)、ハロゲンアルキル(クロロエチル、ブロモプロピルなど)、アラルキル(ベンジル、フェネチルなど)、アリール(フェニル、トシル、クロロフェニルなどの置換フェニルなど))を表す。

一般式(I)で示されるカブラーのうち、代表的な化合物を以下に示す。





これらの化合物は一般式 (Ⅷ)



(但し、R、Y、Zは一般式 (I) のそれと同じ意味を示す)

で表わされる化合物の活性メチレンを一般的な方法によつてハロゲン化した後XH (但しXは一般式 (I) に於けると同じ意味を表わす) を塩基の存在下に作用させる方法などによつて容易に合成できる。また一般式 (Ⅷ) の化合物においてXがイオウ原子を介して結合している化合物は、XHを塩素ガス又は塩化スルフルを作用させて得られるスルフェニルクロライド、XCβを一般式 (Ⅷ) の化合物と反応させることによつても合成できる。

本発明の化合物のうち代表的な合成例をつぎにあげる。他の化合物も以下の例と同様にして得ることができる。

合成例 / 例示化合物(2)

1-フェニル-2-メルカプトテトラゾール

6. 8gを四塩化炭素80mlに懸濁させ、これに等モルの塩素ガスを作用させ均一溶液とする。

一方10gの α -(2-ベンゾオキサゾリル)-2-クロロ-5-N-ヘキサデシルオキシカルボニルアセトアニリドを100mlのクロロホルムに溶解し、次いで上記の四塩化炭素溶液を室温下に1時間で滴下し、更に2時間攪拌を続ける。その後水を加えた後、クロロホルム層を濃縮し、酢酸エチルで再結晶する。

収量 10g (77%) mp 159~160℃

合成例2 例示化合物6

α -ブロモ- α -(2-ベンゾオキサゾリル)-4-テトラデカンアミドアセトアニリド5.6gを50mlのDMFに溶解し、これに5-(3-メチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)アミノベンズトリアゾール5.6gおよびトリエチルアミン3.0mlを加え、室温で3時間攪拌を行なう。この後、反応混合物を100mlの希塩酸に注ぎ、150mlのクロロホルムで抽出した後、不溶物を除き有機層を中性になるまで水洗する。これを無

色に発色する層にも安心して用いることができる。すなわちカラーフィルムの場合3層に共通に用いることができコスト上、乳剤設計上、非常に有利である。

本発明のカプラーは写真乳剤層に含ませてもよいし、現像液中に含ませてもよい。本発明のカプラーを写真乳剤層に入れて、耐拡散性を持たせる場合、公知のバラスト基がすべて用いられ得る。有用なバラスト基の例は米国特許2,920,961号、同3,891,445号、西独特許出願(OLS)2,414,830号など多くの特許に記載されている。

本発明のカプラーを写真乳剤中に添加するには公知の分散方法が適用できる。

本発明のカプラーは単独で使用しても、または2種類以上併用してもよく、公知の2当量、4当量カプラーと併用して使用できる。

本発明のカプラーはカプラーと併用し、カプラーと同一乳化物として写真乳剤層に添加できるし、あるいは独立の乳化分散物として中間層等の写真

特開 昭52-82423(7)

水硫酸ナトリウムで乾燥した後クロロホルムを雷去し、エタノールアセトニトリル1対4の混合溶媒より再結晶を行うことにより目的物5.8g (75.2%)が得られる。融点110-111℃。

合成例3 例示化合物7

上の合成例のうち α -ブロモ- α -(2-ベンゾオキサゾリル)-4-テトラデカンアミドアセトアニリドを α -ブロモ- α -(2-ベンゾオキサゾリル)-4-N-ヘキサデシルカルバモイルアセトアニリドに変え同様に操作することにより目的物5.5g (68.9%)が得られる。融点100-102℃。

本発明の写真用カプラーは現像薬の酸化物との反応速度が極めて早く、その結果少量で充分の効果を得ることができる。しかも使用量が少なく、すむので生成した色素の見かけの色も極めてうすく、実際的には無色のものと同様に扱うことが可能である。従つて緑感層、赤感層など主たるカプラーが、本化合物の発色して生成した色素と異つ

補助層に添加することができる。

本発明のカプラーはカラー感光材料における青感層中のイエローカプラー、緑感層中のマゼンタカプラーあるいは赤感層中のシアンカプラーといった各感光層中のカプラーに対し、それぞれ0.01~100モル%、好ましくは0.1~30モル%用いるのがよい。

本発明に用いられる色素形成カプラーとしては以下のものが挙げられる。カプラーは4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。また色補正の役割をするカラーダカプラーあるいは本出願以外のDIRカプラーであつてもよい。

黄色発色カプラーとしては公知の閉鎖ケトメチレン系カプラーを用いることができる。これらのうち、ベンゾイルアセトアニリド系及びビパロイルアセトアニリド系化合物は有利である。用い得る黄色発色カプラーの具体例は米国特許2,875,057号、同3,265,506号、同3,341,331号、同3,369,895号、同3,408,194号、同3,551,155号、

同3, 582, 322号、同3, 725, 072号、西独特許公告1, 547, 868号、西独特許出願2, 057, 941号、同2, 162, 899号、同2, 213, 461号、同2, 219, 917号、同2, 261, 361号、同2, 263, 875号などに記載されている。

マゼンタ発色カブラーとしてはピラゾロン系化合物、インダゾロン系化合物、シアノアセチル化合物などを用いることができる。これらのうちピラゾロン系化合物は有利なものである。用い得るマゼンタ発色カブラーの具体例は米国特許2, 439, 098号、同2, 600, 788号、同2, 983, 608号、同3, 311, 476号、同3, 419, 391号、同3, 519, 429号、同3, 558, 319号、同3, 582, 322号、同3, 615, 506号、英国特許956, 261号、西独特許1, 810, 464号、西独特許出願2, 408, 665号、同2, 418, 959号、同2, 424, 467号、特公昭44-2016号などに記載されている。

同41-20591号、同42-11304号、同44-32461号、米国特許3, 034, 892号、同3, 386, 830号(以上シアン発色)などに記載のものを用いることができる。

D I Rカブラーとしては、たとえば米国特許3, 148, 062号、同3, 214, 437号、同3, 227, 554号、同3, 253, 924号、同3, 617, 291号、同3, 622, 328号、同3, 639, 417号、同3, 701, 783号、同3, 705, 201号、同3, 770, 436号、同3, 790, 384号、特公昭45-28836号、西独特許出願2, 414, 006号、同2, 417, 914号などに記載のものを用いることができる。

上記のカブラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を具つた2層以上に添加してもよい。

カブラーを乳剤に添加するには、公知の方法たとえば米国特許2, 322, 027号に記載の方

シアン発色カブラーとしては、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などを用いることができる。その具体例は米国特許2, 369, 924号、同2, 434, 272号、同2, 474, 293号、同2, 600, 788号、同2, 698, 794号、同2, 706, 684号、同2, 895, 826号、同3, 034, 892号、同3, 214, 437号、同3, 253, 924号、同3, 311, 476号、同3, 386, 830号、同3, 458, 315号、同3, 560, 212号、同3, 582, 322号、同3, 583, 971号、同3, 591, 383号、西独特許出願2, 163, 811号、同2, 414, 006号、特公昭40-6031号、特公昭45-28, 836号などに記載されている。

カラード・カブラーとしては例えば、特公昭44-2016号、米国特許2, 434, 272号、同3, 476, 560号、同3, 476, 564号、西独特許出願O L S 2, 418, 959号(以上マゼンタ発色)、特公昭38-22335号、

法を用いることができる。すなわち、沸点約180℃以上の有機溶媒、たとえばフタル酸のアルキルエステル(たとえばジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、トリメリット酸エステル(たとえばトリメーオクチルトリメリテート)、無酸エステル(たとえばジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレシルフォスフェート、ジオクチルブチルフォスフェート)、クエン酸エステル(たとえばアセチルクエン酸トリブチル)、アルキルアミド(たとえばN, N-ジエチルラウリルアミド)など、または沸点約30℃ないし150℃の有機溶媒、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチルのとき低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは、混合して用いてもよい。

カブラーがカルボン酸、スルホン酸のとき

酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に加えられる。

これらのカブラーは、一般に乳剤層中の銀ノモル当り 2×10^{-3} モルないし、 5×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-2} モルないし 5×10^{-1} モル添加される。

本発明のカブラーの存在下にカラー感光材料を現像処理するに当つて用いる発色現像処理は、基本的には発色現像；漂白；定着工程を含んでいる。この場合、各工程が独立する場合もその中の二工程以上をそれらの機能を持つた処理液を使つて、一回の処理で済ませてしまう場合もある。たとえば一浴漂白定着液などがその例である。また各工程共必要に応じて二回以上に分けて処理することでもできるし、或は発色現像、第一定着のような組合せの処理も可能である。尚、現像処理工程には上のほか必要に応じて前硬膜浴、中和浴、第一現像（黑白現像）、画像安定浴、水洗等の諸工程が組合わされる。処理温度は感光材料、処理処方によつて好ましい範囲に設定され、 18°C 未満の場

メトキシ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、4-アミノ-3-β-メタンスルホアミドエチル-N、N-ジエチルアニリンやこれらの塩（たとえば硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩など）が好ましい代表例として挙げられる。その他、米国特許 2,193,015 号、同 2,592,364 号、特開昭 48-64933 号或は L. F. A. Mason 著、「Photographic Processing Chemistry」（Focal Press-London 版 1966 年発行）の 226-229 頁などにも記載されている。また上記の化合物は 3-ピラゾリドン類との併用も可能である。発色現像液には必要に応じて種々の添加剤を加えることができる。その主な例には、アルカリ剤（たとえばアルカリ金属やアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、磷酸塩）、pH 調節あるいは緩衝剤（たとえば酢酸、硼酸のような弱酸や弱塩基、それらの塩）、現像促進剤（たとえば米国特許 2,648,604 号、同 3,671,247 号、同 2,533,990 号、同

特開 昭 52-82423 例

合もあるが、 18°C 以上の場合が多い。特によく用いられるのは 20°C ～ 60°C 、最近では特に 30°C ～ 60°C の範囲である。なお一連の処理各工程の設定温度が同一である必要はない。

発色現像液は現像主薬を含む pH が 8 以上好ましくは 9 ～ 12 のアルカリ水溶液である。上記現像主薬は芳香族環上に一級アミノ基を持ち露光されたハロゲン化銀を現像する能力のある化合物ないしは、このような化合物を形成する前駆体を意味する。たとえば、4-アミノ-N、N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N、N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メタンスルホアミドエチルアニリン、4-アミノ-N、N-ジメチルアニリン、4-アミノ-3-メトキシ-N、N-ジエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、4-アミノ-3

2,577,127 号、同 2,950,970 号、英国特許 1,020,033 号、同 1,020,032 号、米国特許 3,068,097 号等に記載のもの）、カブリ防止剤（たとえば臭化アルカリ、ヨウ化アルカリや米国特許 2,496,940 号、同 2,656,271 号に記載のニトロベンゾイミダゾール類をはじめ、メルカプトベンゾイミダゾール、3-メチルベンゾトリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、米国特許 3,113,864 号、同 3,342,596 号、同 3,295,976 号、同 3,615,522 号、同 3,597,199 号、英国特許 972,211 号、特公昭 46-41675 号、科学写真便覧、中巻 29 頁より 47 頁に記載されているかぶり抑制剤など）、その他米国特許 3,161,513 号、同 3,161,514 号、英国特許 1,030,442 号、同 1,144,481 号、同 1,251,538 号記載のステインまたはスラッジ防止剤、保恒剤（たとえば亜硫酸塩、酸性亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン塩酸塩、

ホルムサルファイト、アルカノールアミンサルファイト附加物など)がある。この一連の発色現像処理工程中に西液特許出願(OLS)2,226,770号や米国特許3,826,652号等に記載されているような補力処理を行うこともできる。

白黒現像の時は公知の現像主薬またはその組合せが広く使われる。処理液に含ませ得る添加剤についてはカラー処理の時と大体同様である。

本発明のカプラーの使用量は感光材料および現像処理の型によつて異なるが感材中に含ませる場合には乳剤中のハロゲン化銀に対してモル比率で約0.0005から約0.5までの添加量範囲が概に有用である。また現像液中に入れる場合現像液1000mlに対し、特に約 1×10^{-4} モルから約 1×10^{-1} モルまでの添加量範囲が有用である。

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀の如き感光性ハロゲン化銀がコロイド粒子状内にゼラチンなどの親水性高分子物質内に

ン共重合体)等を塗布またはラミネートした紙等である。

本発明のカプラーは、種々のハロゲン化銀写真感光材料に用いることができ、例えば白黒用、カラー用等のいずれにも有用で、また、一般白黒用、印刷用白黒、Xレイ用、電子線用、高解像力用白黒、一般カラー用、カラーXレイ用、拡散転写型カラー用等種々の用途のハロゲン化銀写真感光材料に適用できる。

本発明の実施態様の一つとして、主として青色光(波長500nm以下)に感光し、芳香族ノ級アミノ現像薬酸化物とカブリングして黄色々素を形成できる黄発色カプラーを含む1つ以上のハロゲン化銀乳剤層を含む青感乳剤層ユニットと、主として緑色光(波長500~600nm)に感光し、芳香族ノ級アミノ現像薬酸化物とカブリングしてマゼンタ色素を形成できるマゼンタ発色カプラーを含む1つ以上のハロゲン化銀乳剤層を含む緑感乳剤層ユニットと、主として赤色光(波長590nm以上)に感光し、芳香族ノ級アミノ現

分散されたもので、種々の方法によつて調製できる。このハロゲン化銀写真乳剤中には各種の公知の化学増感剤、安定剤、カブリ防止剤、硬膜剤、分光増感色素、界面活性剤等、通常のハロゲン化銀写真乳剤中に添加される種々の添加剤を含有することができる。写真乳剤は適当な支持体上に公知の方法により塗布できる。

本発明のカプラーを含む感光材料は、p-フェニレンジアミンの誘導体のような芳香族ノ級アミン化合物を用いて発色現像することでもできるし、公知の白黒現像主薬を含む現像液で白黒現像することでもできる。

本発明のカプラーは発色現像液中、白黒現像液中いづれにも加えて用いることができる。

本発明の感光材料に用い写真用支持体として有用なものは、酢酸セルロース、ポリステレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の半合成または合成高分子から成るフィルム、プライタ層またはα-オレフィンポリマー(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ブテ

ン共重合体)等を塗布またはラミネートした紙等である。

本発明の実施態様の一つとして、主として青色光(波長500nm以下)に感光し、芳香族ノ級アミノ現像薬酸化物とカブリングして黄色々素を形成できる黄発色カプラーを含む1つ以上のハロゲン化銀乳剤層を含む青感乳剤層ユニットと、主として緑色光(波長500~600nm)に感光し、芳香族ノ級アミノ現像薬酸化物とカブリングしてマゼンタ色素を形成できるマゼンタ発色カプラーを含む1つ以上のハロゲン化銀乳剤層を含む緑感乳剤層ユニットと、主として赤色光(波長590nm以上)に感光し、芳香族ノ級アミノ現像薬酸化物とカブリングしてシアン色素を形成できるシアン発色カプラーを含む1つ以上のハロゲン化銀乳剤層を含む赤感乳剤層ユニットとを支持体上に有し、さらに中間層等の写真補助層を有していてもよい多層カラー感光材料において、本発明のカプラーは、これらの乳剤層又は中間層に含めることができる。

上記実施態様において、青感乳剤層ユニット、緑感乳剤層ユニット及び赤感乳剤層ユニットを構成する各乳剤層は、その感光材料の使用目的に応じて、種々の順序に配列することができる。例えば、各乳剤層ユニットが、1つの乳剤層で構成される場合、支持体側から赤感乳剤層、緑感乳剤層、青感乳剤層の順に配列することもでき、相互に入れ換えて、別の順序にすることもできる。又、いずれかの乳剤層ユニットが2以上の乳剤層で構成される場合、それらは互いに隣接していてもよく、又、他の乳剤層ユニットを構成する乳剤層で隔てられていてもよい。

支持体上に発色現像によりシアン画像を与える

耐拡散性のシアンカプラーとカラードシアンカプラーを含む赤感性ハロゲン化銀感光乳剤層ユニット、マゼンタ画像を与える耐拡散性のマゼンタカプラーとカラードマゼンタカプラーを含む緑感性ハロゲン化銀感光乳剤層ユニットおよびイエロー画像を与える耐拡散のイエローカプラーを含む青感性ハロゲン化銀感光乳剤層ユニットからなり、該赤感性乳剤層ユニット、該緑感性乳剤層ユニットおよび該青感性乳剤層ユニットあるいはその中間層に本発明のカプラーを含有せしめた多層カラー感光材料も有用である。

本発明のカプラーは高活性のため、酸化されて速やかに現像抑制剤を放出する。このため少量添加するのみで優れたD I R効果を与えることができ、画像の調子のコントロール、画像の微粒子化、画像の鮮鋭度向上、色再現の向上などを達成することができる。また本発明のカップリング化合物は感光乳剤層中に含有させても安定であり、その感光材料の保存性を悪化させないので安心して使用できる。また本発明のカップリング化合物は合

成例ですでに記した如く、きわめて容易に合成できる。

次に実施例によつて本発明を更に詳細に説明するが、これに限定するものではない。

実施例1

試料101；沃奥化銀乳剤15g(銀量：0.6モル、ヨウ化銀含量：6モル多)をとり、これに増感色素Ⅱの 3×10^{-5} モル/銀1モルと増感色素Ⅲの 1×10^{-5} モル/銀1モルを用いて分光増感を施した。マゼンタカプラーB100gをトリクレジルホスフェートの100ccと酢酸エチルの200ccに溶解し、この溶液を10gのセラチン水溶液15gにニルベンゼンスルホン酸ナトリウム(界面活性剤)4gを用いて乳化分散してえた「乳化物I」の40gを先に分光増感した沃奥化銀乳剤に加えて攪拌し、これに硬膜剤として4-ジクロロ-6-ヒドロキシトリアジン・ナトリウムの2gを水溶液として加えた。このようにして調製した塗布液を透明なセルローズトリアセテートフィルム支持体上に銀塗布量が1.5g

/gとなるように塗布した。この上に10gセラチン溶液15gに2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシトリアジン・ナトリウム2gを加えて保護層として乾燥膜厚1.5ミクロンとなるよう塗布した。

試料102~107；試料101の乳化物Iのオイル(分散媒)中に表1に示した添加量の化合物を添加する以外、試料101と同様にして塗布した。

試料111；沃奥化銀乳剤(銀量やハロゲン含有率は試料101と同じ)15gに、カプラーBの管りにイエローカプラーC100gを用いて試料101の乳化物Iと同様にして調製した「乳化物II」のうち420gを加え攪拌しながら、これに更に2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシトリアジン・ナトリウムの1.4gを水溶液として加えて塗布液を調製した。この塗布液を試料101と同様にして支持体上に塗布し、更に保護層を試料101と同様にして塗布し、これを試料111とした。

試料112~117；試料111の乳化物IIの

オイル(分散媒)中に、表1に示した添加量の化合物を添加する以外試料111と同様にして塗布した。

試料を作製するのに用いた化合物

増感色素Ⅱ：アンヒドロ-7-エチル-3, 3'-ジクロロ-3, 3'-スルホプロルオキサカルボンアニン・ナトリウム塩

Ⅲ：アンヒドロ-3, 6, 3, 6-テトラクロロ-1, 1-ジエチル-3, 3'-スルホプロボキシエトキシエチルイミダゾロカルボンアニンヒドロキサイドナトリウム塩

カプラーB：1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-(3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)アセトアミド)ベンザミド)-5-ピラゾロン(4当量カプラー)

カプラーC：α-(2, 4-ジオキソ-3, 5-ジメチルオキサゾリジニル)-α

—ビバロイル—2—クロロ—5—
 { α —(2,4—ジ—tert—アミ
 ルフェノキシ)ブチルアミド}アセ
 トアニリド

比較用カブラーD—1; α —(1'—フェニルテ
 トラゾール—5'—イルチオ)— α —
 —ベンゾイル—2—メトキシ—5—
 (テトラデシルオキシカルボニル)
 アセトアニリド

比較用カブラーD—2; α —(1'—フェニルテ
 トラゾール—5'—イルチオ)— α —
 —ビバロイル—2—クロロ—5—
 { α —(2,4—ジ—tert—アミ
 ルフェノキシ)ブチルアミド}アセ
 トアニリド

比較用カブラーD—3; α —(4—オクタデシル
 オキシベンゾイル)— α —(5—又
 は6—ブromo—1—ベンゾトリアゾ
 リル)—2—メトキシ—アセトアニ
 リド

試料101~107には緑色光源にて、又試料
 111~117には青色光源にて段階的露光を与
 えて下記の処理工程にて38℃で現像処理を行つ
 た。

1. カラー現像 3分/5秒
2. 漂 白 6分30秒
3. 水 洗 3分/5秒
4. 定 着 6分30秒
5. 水 洗 3分/5秒
6. 安 定 3分/5秒

各工程に用いた処理液組成は下記のものである。

カラー現像液

ニトリロ三酢酸ナトリウム	1.0g
亜硫酸ナトリウム	4.0g
炭酸ナトリウム	30.0g
臭化カリ	1.4g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4g
4—(N—エチル—N— β ヒドロキシエチルアミノ) —2—メチル—アニリン	

硫酸塩 4.5g
 水を加えて 1.8

漂白液

臭化アンモニウム 160.0g
 アンモニア水(28%) 25.0ml
 エチレンジアミン—四酢酸
 ナトリウム鉄塩 130g
 水酢酸 14ml
 水を加えて 1.8

定着液

テトラボリリン酸ナトリウム 2.0g
 亜硫酸ナトリウム 4.0g
 チオ硫酸アンモニウム(70%)
 175.0ml
 重亜硫酸ナトリウム 4.4g
 水を加えて 1.8

安定液

ホルマリン 8.0ml
 水を加えて 1.8

発色した試料101~107及び111~117をそれぞれ緑色光及び青色光で濃度測定して得られた特性値(相対イナーシャ感度S1、階調r)を表1に示した。

表 1

試料	主カプラー (画形成カプラー)	添 加 化 合 物		相対イナージヤ感度 S 1	階 調 T
		化 合 物 名	添加量* (モル%)		
101	マゼンタカプラーB	—	—	100	1.41
102	"	D-1 (比較用)	5	99	0.89
103	"	D-2 (")	"	96	1.22
104	"	D-3 (")	"	97	1.32
105	"	化合物(2) (本発明)	"	96	0.31
106	"	" (11) (")	"	98	0.29
107	"	" (13) (")	"	97	0.41
111	イエローカプラーC	—	—	100	1.30
112	"	D-1 (比較用)	5	101	0.95
113	"	D-2 (")	"	98	0.97
114	"	D-3 (")	"	102	1.19
115	"	化合物(2) (本発明)	"	98	0.38
116	"	" (11) (")	"	97	0.29
117	"	" (13) (")	"	99	0.35

添加量* ; 主カプラーに対するモル%

上表からわかるように本発明の化合物(2)、(11)、(13)はいずれも公知カプラーであるD-1、D-2、D-3と比べて減感なしに階調を軟調化する効果が極めて大きい(このためラチテュードが広くなり写真撮影用感材に好適である)。また、化合物(2)、(11)、(13)はD-1、D-2、D-3の使用の場合と同程度の階調を得ようと思えば(他の素材(乳剤、併用カプラー等)が同一の場合)D-1、D-2、D-3の添加量の1/3~1/10で済むという利点がある。

実施例2

試料201 : 透明なセルローズトリアセテートフィルム支持体上に第1層から第4層の順に重ねて塗布し、乾燥して試料を得た。その各層に用いる塗布液の組成とその作り方は次の通りである。

第1層 : 赤感乳剤層…通常の方法で調製した高感度赤感乳剤/10g(銀量:0.4モル、ヨード含量:4モル%)をとり、これに増感色素Iの 4×10^{-5} モル/銀/モルと増感色素IIの 1×10^{-5} モル/銀/モルを用いて分光増感を施し

た。シアンカプラーAの100gをトリクレジルホスフェートの100ccと酢酸エチルの200ccに溶解し、この溶液を10%のゼラチン水溶液/10gに、ノニルベンゼンスルホン酸ナトリウム4gを用いて乳化分散してえた「乳化物I」の550gを先に分光増感した沃奥化銀乳剤に加えて攪拌し、これに硬膜剤として2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシトリアジン・ナトリウムの2gを水溶液として加えた。このようにして調製した塗布液を透明なセルローズトリアセテートフィルム支持体上に銀塗布量が1.5g/m²となるように塗布した。

第2層 : 中間層…2,5-ジメチル-8-オクタヒドロキノンの50gをトリクレジルホスフェート/100ccにとかして、乳化物Iと同様に10%ゼラチン水溶液の10gに乳化分散した。この乳化物の250g及び2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシトリアジンナトリウムの2g(水溶液として)を10%ゼラチン水溶液/10gに加えて攪拌した。乾燥膜厚として1.5ミクロンになるよ

りに塗布した。

第3層：銀感乳剤層…/Kgの高感度沃臭化銀乳剤（第1層と同じ）に、増感色素Ⅲの 3×10^{-5} モル/銀/モルと増感色素Ⅳの 1×10^{-5} モル/銀/モルを用いて分光増感を施した。これにマゼンタカブラーB/0.0gを用いて実施例1の乳化物Iと同様に「乳化物Ⅲ」を調製した。先に分光増感を施した沃臭化銀乳剤に乳化物Ⅲの700gを加えてから攪拌しながら、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシトリアジン・ナトリウムの2gを水溶液として加えた。

第4層：保護層…/0.5gゼラチン水溶液/Kgに2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシトリアジン・ナトリウム2gを加えて乾燥膜厚1.5ミクロンとなるように塗布した。

試料202、203：試料101の乳化物Iのオイル（カブラー溶媒）中に更にDIRカブラーを最適量（表2のとおり）添加する以外試料201と同様に作製した。

試料を作るのに用いた化合物

増感色素Ⅰ：アンヒドロ-5,5'-ジクロロ-3,3'-ジ-スルホプロピル-9-エチル-チアカルボシアニンヒドロキサイド・ピリジニウム塩

Ⅱ：アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-（3-スルホプロピル）-4,5,4'-5'-ジベンゾチアカルボシアニンヒドロキサイド・トリエチルアミン塩

Ⅲ,Ⅳ：実施例1と同じ。

シアンカブラーA：1-ヒドロキシ-N-（2,4-ジ-tert-アミルフェノキシプロピル）-2-ナフトアミド

シアンカブラーB：実施例1と同じ

シアンカブラーD-1：実施例1と同じ

試料201～203に赤色光で段階的露光を与えた後、緑色光にて一様に露光を与えて、実施例1と同様な現像処理を行った。またソフトX線にて400μと100μの線像露光を行い同様な現

像処理を行った。

得られた特性曲線に於いて、赤色フィルター光学濃度 $-\log$ （露光量）曲線（第1層に対応）の階調を r_R とし、緑色フィルター光学濃度 $-\log$ （露光量）曲線（第3層に対応）の階調を r_G とすると、 r_G/r_R の大きさは第1層から第3層に対する重層効果（色補正効果）の大きさを表わすと考えてよい（試料201以外 r_R 値はほぼ一定）。即ち r_G/r_R が負で且つ絶対値が大きい程重層効果が大きい。各試料の r_G/r_R 値を表2に示した。

ソフトX線にて線像露光して得た各試料に赤色光をあてデンストノーターにて走査して濃度測定した。100μの線像の濃度を D_1^R 、400μの線像の濃度を D_2^R とすると $(D_1^R - D_2^R)/D_1^R$ は赤色光で観察した時のその試料のエッジ効果の大きさを表わす。各試料の $(D_1^R - D_2^R)/D_1^R$ 値を表2に示した。

更に各試料に白色光にて段階的露光を与え実施例1と同様な現像処理を行い、これらを緑色光に

てRMS粒状性を測定した。濃度0.5及び1.5に於けるRMSの結果を表2に示した。

表 2

試料番号	添加化合物		r_R	r_G/r_R	エッジ効果 $(D_1^R - D_2^R)/D_1^R$	RMS粒状性	
	化合物名	添加量*				$D_R=0.5$	$D_R=1.5$
201	—	—	1.38	0.02	0.07	0.051	0.069
202	D-1 (比較用)	8	0.79	-0.12	0.16	0.043	0.050
203	化合物(2) (本発明)	1.8	0.80	-0.28	0.25	0.032	0.047

注1) 添加量*：カブラーAに対するモル%

注2) 各試料の厚度はいずれもほぼ一定

注3) RMS粒状性：100μ×100μの測定スリットにて測定した。表中の値が小さい程良好な粒状性を示している。

RMS法による粒状性の測定は当業者間では周知の事であるが、ちなみにこの方法は「Photographic Science & Engineering」vol.19, No.4 (1975) pp.235～238

D. Zwiek & B. L. Brothers, Jr. 「RMS Granularity Determination of Just-noticeable difference」に記載されている。

上記結果より、本発明の化合物(2)は公知のDI R-カブラーD-1と比べて1/4〜1/5の添加量でほぼ同一階調が得られ、更に重層効果、エッジ効果、色像の微粒子化効果(特に低濃度域での効果大)等に於いてより大きな効果を示し、優れた性能を有することがわかる。

実施例3

試料301; 実施例2の試料201に於いて用いた乳剤のヨード含量が異なる以外、試料201と同様にして作製した。使用した沃臭化銀乳剤は乳剤/Kg当り銀を0.6モル含み、そのうち沃化銀として4モル多含む。

試料302〜304; 試料301の第1層含有乳化物のオイル(カブラー溶媒)中に更に、表3に示した化合物を添加する以外、試料301と同

様にして作製した。各試料の内容は表3のとおりである。

各試料の重層効果、エッジ効果、RMS粒状性を知るために必要な露光、現像処理、濃度測定を実施例2に準じて行つた。

これらの結果を表3に示した。

表 3

試料 番号	添加化合物		T _B	T ₀ /T _B	エッジ 効果 $\frac{(D_1-D_2)}{D_1}$	RMS粒状性	
	化合物名	添加量				D _{0.5}	D _{1.5}
301	—	—	1.29	0.05	0.02	0.035	0.070
302	D-3 (比較用)	18	0.81	-0.20	0.21	0.050	0.063
303	化合物(II) (本発明)	1.7	0.80	-0.39	0.40	0.030	0.050
304	化合物(III) (本発明)	2.2	0.82	-0.36	0.37	0.038	0.049

注1) 添加量; カブラーAに対するモル多。

注2) 各試料の感度はいずれもほぼ一定。

注3) D-3は実施例1のそれと同じ。

上記結果より、本発明の化合物(II)、(III)は、比較

用カブラーD-3と比べ、極めて少量の添加量にて同一階調が得られ、更に重層効果、エッジ効果、色像の微粒子化効果等のいずれに於いても極めて大きな効果を示すことがわかる。

実施例4

実施例2, 3に於いて作製した試料201〜203、及び301〜304の各試料を45℃80%RHの高湿高濃条件にて5日間保存し、白色光にて段階的露光を行い実施例1に準じて現像処理を行つた。この際同時に25℃65%RHの恒温室に5日間保存した各試料も同時露光及び現像処理を行つた。

発色した試料を赤色光にて濃度測定を行つた。いずれの試料も45℃80%RHと25℃65%RHの両条件下で中、高露光部での発色濃度に差はほとんどなかったが、被り濃度に大きな差があった。その結果を表4に示した。

表 4

試料 番号	添加化合物	被り濃度		
		Fog 25℃	Fog 45℃	ΔFog
201	—	0.28	0.51	0.23
202	D-1	0.18	0.28	0.10
203	化合物(2)	0.13	0.15	0.02
301	—	0.29	0.49	0.20
302	D-3	0.20	0.33	0.13
303	化合物(II)	0.11	0.14	0.03
304	化合物(III)	0.13	0.19	0.06

注1) Fog 25℃; 25℃65%RH 5日間保存した試料の被り濃度

Fog 45℃; 45℃80%RH 5日間保存した試料の被り濃度

ΔFog = Fog 45℃ - Fog 25℃

上記結果より本発明の化合物(2)、(II)及び(III)はD-1、D-3のカブラーに比べて被り抑制効果が高く、特に高湿高濃条件下に保存した時優れた被り抑制効果を示すことがわかる。

実施例5

セルローストリアセテートフィルム支持体上に、
下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー
感光材料を作製した。

*印は実施例/または2に示したもの。

第1層: ハレーション防止層 (AHL)

黒色コロイド銀を含むゼラチン層

第2層: 中間層 (ML)

2, 5-ジ-4-オクタールハイドロキノン
の乳化分散物を含むゼラチン層

第3層: 第1赤感乳剤層 (RL₁)

沃臭化銀乳剤 (沃化銀; 5モル%)

…銀塗布量 2.0g/m²

増感色素I*

…銀/モルに対して 6×10⁻⁵モル

増感色素II*

…銀/モルに対して 1.5×10⁻⁵モル

カブラーA*

…銀/モルに対して 0.04モル

カブラーC-1

… 0.0015モル

…銀/モルに対して 3×10⁻⁵モル

増感色素III* 1×10⁻⁵モル

カブラーB* 0.05モル

カブラーM-1 0.008モル

前記の化合物(4) 0.0012モル

第7層: 第2緑感乳剤層 (GL₂)

沃臭化銀乳剤 (沃化銀; 5モル%)

…塗布銀量 1.8g/m²

増感色素III*

…銀/モルに対して 2.5×10⁻⁵モル

増感色素IV* 0.8×10⁻⁵モル

カブラーB* 0.015モル

カブラーM-1 0.002モル

前記の化合物(4) 0.00017モル

第8層: イエローフィルター層 (YFL)

ゼラチン水溶液中に黄色コロイド銀と2,
5-ジ-4-オクタールハイドロキノン乳
化分散物を含むゼラチン層。

第9層: 第1青感乳剤層 (BL₁)

沃臭化銀乳剤 (沃化銀; 6モル%)

カブラーC-2

…銀/モルに対して 0.0015モル

前記の化合物(4)

… 0.00086モル

第4層: 第2赤感乳剤層 (RL₂)

沃臭化銀乳剤 (沃化銀; 4モル%)

…銀塗布量 1.7g/m²

増感色素I*

…銀/モルに対して 3×10⁻⁵モル

増感色素II* 1.2×10⁻⁵モル

カブラーA* 0.015モル

カブラーC-1 0.0006モル

カブラーC-2 0.0006モル

前記の化合物(4) 0.00016モル

第5層: 中間層 (ML)

第2層と同じ。

第6層: 第1緑感乳剤層 (GL₁)

沃臭化銀乳剤 (沃化銀; 4モル%)

…塗布銀量 1.8g/m²

増感色素II

…塗布銀量 0.8g/m²

カブラーC*

…銀/モルに対して 0.25モル

前記の化合物(4) 0.0012モル

第10層: 第2青感乳剤層 (BL₂)

沃臭化銀 (沃化銀; 6モル%)

…塗布銀量 0.9g/m²

カブラーC*

…銀/モルに対して 0.06モル

第11層: 保護層 (PL)

超微粒子沃臭化銀乳剤 (1kg当り銀量0.
06モル、ヨード含量; 1.4モル%)、平
均粒径0.03μ) 及びポリメチルメタア
クリレート粒子 (直径約1.5μ) を含む
ゼラチン層を塗布。銀塗布量2.3g/m²

各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤、
界面活性剤を実施例1に準じて添加した。

以上の如くして作製した試料を試料50/とし
た。

試料502, 503; 試料50/の化合物(4)の

代りに化合物(2)及びカブラーD-1を用いる以外
試料501と同 にして作製した。この時の化合
物(2)、カブラーD-1の最適添加量は次のとおり
である。

試 料	試料501	試料502	試料503
添加物	化合物 (1)	化合物 (2)	カブラーD-1
RL ₁	0.00086 ^{モル} / _{100g}	0.00080 ^{モル} / _{100g}	0.0035 ^{モル} / _{100g}
RL ₂	0.00016 "	0.00015 "	0.00065 "
GL ₁	0.0012 "	0.0012 "	0.0108 "
GL ₂	0.00017 "	0.00017 "	0.0015 "
BL ₁	0.0012 "	0.0012 "	0.0048 "

試料作製に用いたカブラー

カブラーC-1 ; 1-ヒドロキシ-4-(2-(2-
ヘキシルデシルオキシカルボ
ニル)フェニルアゾ)-2-
[N-(1-ナフチル)]ナフ
トアミド

カブラーC-2 ; 1-ヒドロキシ-4-(4-(エ
テルオキシカルボニル)フェニ

特開 昭52-82423(17)

ールアゾ)-2-(N-ドデシ
ル)ナフトアミド

カブラーM-1 ; 1-(2,4,6-トリクロロ
フェニル)-3-ヘキサデカ
ンアミド-4-(4-ヒドロキ
シフェニル)アゾ-5-ベラ
ゾロン

このようにして得られた試料を白色光にて段階
的露光を行い実施例1に準じてセンチメートル
を行つた結果、試料501~503の各乳剤層の
感度及び階調はほぼ同一であつた。

これらの試料を実施例1あるいは2と同様な方
法にてエッジ効果、RMS粒状性及び重層効果の
評価を行つた。その結果を表5に示した。

表 5

試 料	定 光源	エッジ効果 (D ₁ -D ₂)/D ₁	RMS 粒 状 性			重 層 効 果	
			D=0.5	D=1.5	T ₀ /T ₁	T ₀ /T ₁	T ₀ /T ₁
501 (本発明)	青色光 緑光 赤光	0.29 0.35 0.38	0.67 0.42 0.41	0.63 0.32 0.37	0.63 0.32 0.37	0.38 0.32 0.37	0.36
502 (本発明)	青色光 緑光 赤光	0.26 0.31 0.30	0.65 0.40 0.43	0.48 0.32 0.38	0.48 0.32 0.38	0.32 0.32 0.38	0.31
503 (比較用)	青色光 緑光 赤光	0.21 0.19 0.21	0.77 0.50 0.53	0.75 0.38 0.42	0.75 0.38 0.42	0.15 0.15 0.19	0.19

注) RMS粒状性のD=0.5、1.5はそれぞれマスキング露光量+0.5、
1.5の値を表わす。

上記結果より本発明の化合物(1)、(2)をそれぞれ
添加した試料501、502はカブラーD-1を
添加した試料503と比べて少量(1/4~1/8
量)でエッジ効果、重層効果、RMS粒状性改良
効果(特に低濃度部)等ていずれも大きな効果を
示すことが明らかである。中でも化合物(1)を添加
した試料501はエッジ効果、重層効果に顕著な
効果を示した。

又、これらの試料を35mmサイズのフィルムに
加工して撮影し、得られたネガ・フィルムより引
伸してプリントしたカラー印画は、試料501、
502は503に比べて特に低濃度部での粒状が
微細であり、且つ全濃度域でシャープな画像が得
られた。又、緑色と赤色の色再現が特に鮮やかで
あつた。これらの特徴は中でも試料502が顕著
であつた。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 深 沢 敏 男

他1名

第1頁の続き

手続補正書

⑦発明者 田中貢
南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑧発明者 八木原盛夫
南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

同 青野俊明
南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

同 広瀬武司
南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

昭和51年3月15日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示 昭和50年特願第159255号

2. 発明の名称 写真用カブラー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520) 富士写真フィルム株式会社

代表者 平 田 九 州 男

4. 代 理 人 〒106

居 所 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社内

氏 名 弁理士 (6642) 深 沢 敏 男

電 話 (406) 2540

5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

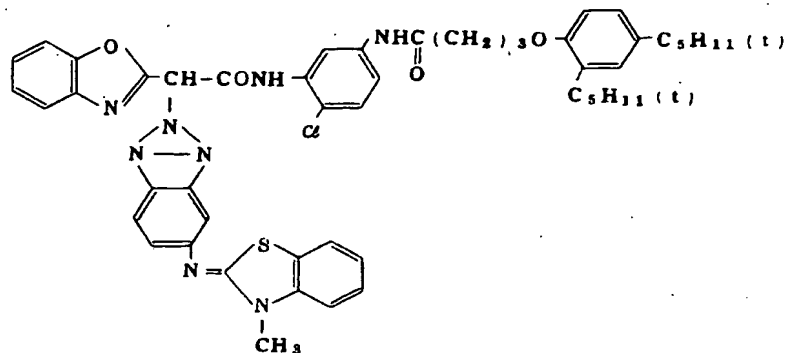
6. 補正の内容

明細書を次の通り補正する。

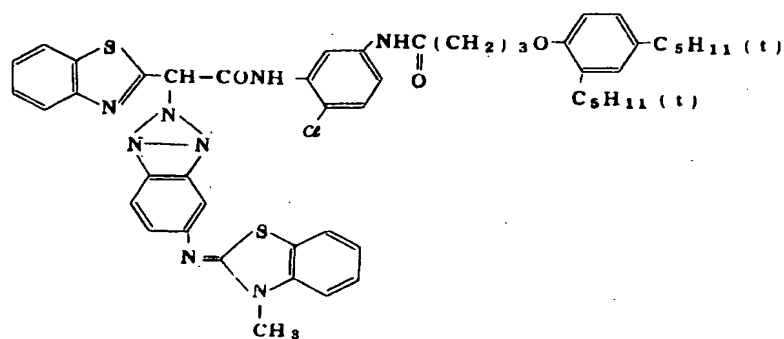
1) 10頁/6~7行目の「2. 4-ジ-
-ペンチルフエノキシアセトアミド、」を削除す
る。

2) 2/異化合物(1/7)の後に以下を挿入す
る。

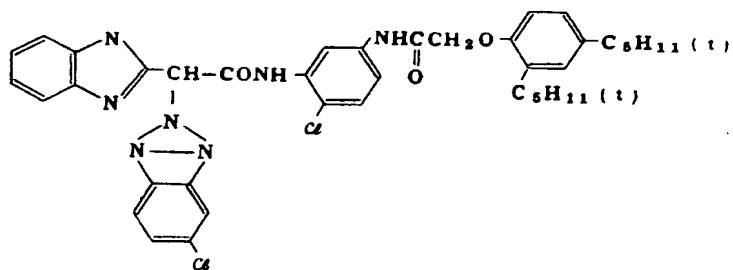
(1 8)



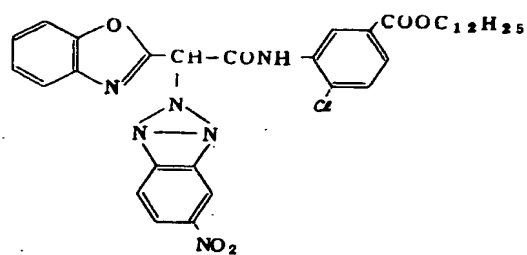
(1 9)



(2 0)



(2 1)



手続補正書

昭和51年8月26日

特許庁長官 片山 石郎 殿

1. 事件の表示 昭和50年 特願 第159255号

2. 発明の名称 写真用カブラー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520) 富士写真フィルム株式会社

代表者 平田 九州 男

4. 代理人 〒106

居 所 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 内

氏 名 井理士 (5542) 深 沢 敏 男

電 話 (406) 2540

5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

A. 補正の内容

第65頁の表Aに於るRMS粒状性の数値を下記の通り補正する。

	RMS粒状性	
	D=0.5	D=1.5
501 (本発明)	0.067 0.042 0.041	0.065 0.032 0.037
502 (本発明)	0.065 0.040 0.043	0.068 0.032 0.038
503 (比較用)	0.077 0.050 0.053	0.075 0.038 0.042

以上

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-082423

(43)Date of publication of application : 09.07.1977

(51)Int.Cl.

G03C 7/26
// C07D263/08
C07D413/06
C07D417/06
(C07D413/06
C07D263/08
C07D249/04)
(C07D417/06
C07D263/08
C07D249/04)

English abstract
of Document 2)

(21)Application number : 50-159255

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.12.1975

(72)Inventor : OKAZAKI MASAKI
KATSUYAMA SHUNKAI
TANAKA MITSUGI
YAGIHARA MORIO
AONO TOSHIKI
HIROSE TAKESHI

(54) PHOTOGRAPHIC COUPLER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a development inhibitor releasing coupler enabled to sufficiently control image contrast, form an image of fine graininess and high resolution, and improve color reproduction, by forming the coupler consisting of acetyl amide substd. by a nitrogen-containing unsated. heterocyclic residue.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office